

530, 179

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/031314 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 3/00, C11D 7/10, 7/26, 7/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012764

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 6 日 (06.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-292975 2002 年 10 月 4 日 (04.10.2002) JP  
特願2002-292977 2002 年 10 月 4 日 (04.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 賢司 (ITO, Kenji) [JP/JP]; 〒455-0027 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社 高分子材料研究所内 Aichi (JP). 森 嘉男 (MORI, Yoshio) [JP/JP]; 〒

455-0027 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社 高分子材料研究所内 Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

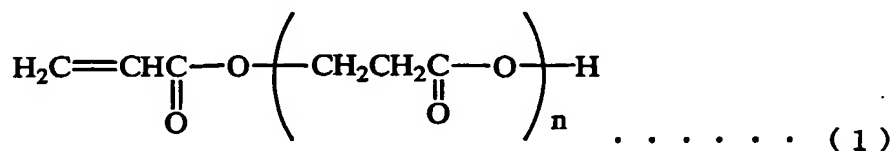
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER-SOLUBLE THICKENER AND LIQUID ACIDIC DETERGENT

(54) 発明の名称: 水溶性増粘剤及び液状酸性洗浄剤



a weight-average molecular weight of 6,000,000 or higher obtained by polymerizing a monomer mixture which comprises as essential components 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid or a salt thereof and acrylic acid and/or a salt thereof and optionally contains one or more other copolymerizable monomer components including a compound represented by the following formula (1) and/or a salt thereof, the 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and/or salt thereof accounting for 20 mol% or more of all the monomers. (In the formula (1), n is an integer of 1 to 12.)

(57) Abstract: A water-soluble thickener which is highly effective even in thickening strongly acidic aqueous solutions and has excellent stability in such solutions. It comprises a water-soluble copolymer having

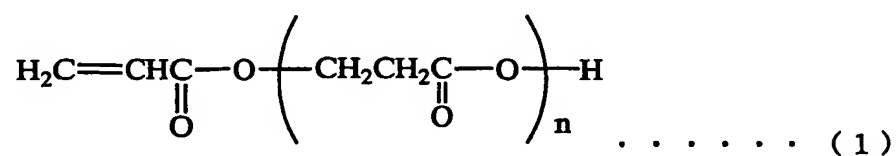
[続葉有]

WO 2004/031314 A1



## (57) 要約:

本発明は、強酸性を示す水溶液に対しても増粘効果及び安定性に優れる水溶性増粘剤及び液状酸性洗浄剤である。本発明は、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸又はその塩とアクリル酸及び／又はその塩を必須成分とし、必要に応じて共重合可能なその他の単量体として下記式（１）で表される化合物及び／又はその塩を構成成分とする単量体混合物であって、全単体量中２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩が２０モル％以上含む、を重合して得られる重量平均分子量６００万以上の水溶性共重合体を含むものである。



〔但し、式（１）において、 $n$ は１～１２の整数である。〕

## 明 細 書

## 水溶性増粘剤及び液状酸性洗浄剤

## 5      &lt;技術分野&gt;

本発明は、強酸性を示す溶液においても増粘効果及び安定性を有する増粘剤及び当該増粘剤を配合した液状酸性洗浄剤に関するものであり、これらを利用する技術分野において賞用され得るものである。

## 10      &lt;背景技術&gt;

浴室内のタイルや洗面台、トイレの便器や室内タイルなどの陶器等の汚れを除去する洗浄剤には、塩酸、クエン酸等を洗浄成分とする酸性洗浄剤、中性あるいは塩素系などの洗浄剤が使用されている。従来、これらの洗浄剤ではタイルの垂直面や便器に洗浄液をかけた場合、洗浄液が洗浄面をゆっくり流れ落ちるように、  
15      増粘剤を配合して適度な粘度を有するように調整されており、有効に働く水溶性増粘剤が検討されている。

例えば、酸性基剤としてスルファミン酸とグリコール酸を併用したタイル用液状酸性洗浄剤では、増粘剤としてポリビニルアルコールを、安定化剤として尿素を配合した酸性洗浄剤が開示されている（特開昭53-46302号公報）。

20      当該洗浄剤は、安全性を考慮して、塩酸に代えて酸性基剤にスルファミン酸を用いているが、スルファミン酸単独では洗浄効果が塩酸よりも劣るためグリコール酸を酸性補助剤としている。さらに増粘剤であるポリビニルアルコールは冬期等の低温で使用される場合にはゲル化現象を起して粘性低下を起こしやすい。

また、塩酸などの鉱酸、ハロゲン捕捉剤、界面活性剤及び増粘剤を必須成分と  
25      し、その増粘剤として、キサンタンガム、カチオン化セルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン又はポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸が用いられた洗浄剤なども開示されている（例えば、特開平9-143498号又は公報特開平4-209700号公報）。このうち、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸単独重合体では、10%塩酸でもある程度の増粘効

果は見られるが、流動性とたれ防止性を両立できないために満足できるものではなかった。何れの増粘剤も酸性条件下において増粘効果が不十分であり、経時安定性も満足できるものではなかった。そこで、水溶性増粘剤として単独重合体に換え、共重合体を用いた検討が報告されている。

- 5      例えば、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸とアルキル基含有不飽和単量体を用いた共重合体からなる水溶性増粘剤(特開平10-279636号公報)さらに、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸と架橋性単量体を加え、(メタ)アクリル酸、ジアルキルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、ヒドロキシエチルメタクリレート又はビニルピロリドン等を各々用いて重合させ
- 10    た架橋型共重合体からなる水溶性増粘剤が、弱酸性下あるいは塩水溶液中において粘度低下の少ないことが報告されている(特開平9-157130号公報、特開2001-114641号公報及び特開2001-115135号公報等)。これらの水溶性増粘剤は医薬品や化粧品等の用途で皮膚に対して刺激性の少ない穏やかな酸性条件であれば、ある程度の増粘効果と増粘液の経時安定性を示す
- 15    ものの、10質量%程度の塩酸を含有するpH1以下を示すような強酸性の酸性洗浄剤等に対して増粘効果は不十分である。

また、特開平9-157130号公報、特開2001-114642号公報及び特開2001-115135号公報等で開示される、架橋性単量体を用いた共重合体の製法では、重量平均分子量500万を超える高分子量の水溶性重合体を得ようとする、反応の完全な制御が困難であるため、三次元網目状の分子構造を形成して水不溶性の重合体が生成し易いという問題が発生する。

20    

上記のように、これまでの増粘剤では強酸性を示す水溶液に対して増粘効果や経時安定性は不十分なものであった。洗浄剤の増粘効果を高めるために、配合する増粘剤の添加量を多くすることである程度の改善は認められるが、それに伴い

25    液状酸性洗浄剤の流動性が低下するため、洗浄剤容器のノズルから洗浄液が出にくくなるため使用感が悪化するばかりか、有機物を多量に含有することになり環境負荷の面でも好ましくない。また、配合する増粘剤の添加量を調節することで、酸性洗浄剤の流動性を改善すると逆に陶器面でのたれ防止性が不十分となってしまうなどの課題が存在する。

### ＜発明の開示＞

本発明者らは、前記課題を解決するために様々な検討を行った結果、強酸性を示す水溶液に対しても増粘効果及び安定性に優れる特定の共重合体から構成される水溶性増粘剤が、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成した。

5 すなわち、本発明は以下に示すものである。

[1] 水溶性増粘剤として、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩とアクリル酸及び／又はその塩を必須成分とし、必要に応じて共重合可能なその他の単量体を構成成分とする単量体混合物であって、全単  
10 体量中2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩が20モル％以上含む、を重合して得られる重量平均分子量600万以上の水溶性共重合体を含むものである。

[2] 第二の発明としては、前記の水溶性増粘剤を必須成分とし、鉱酸及び／又は有機酸を含む水溶液からなる液状酸性洗浄剤である。

### 15 ＜図面の簡単な説明＞

第1図は、液状酸性洗浄剤の流動性を計測するために用いた装置の概略説明図である。

第2図は液状酸性洗浄剤のたれ速度を測定するために用いた装置の概略説明図である。

### 20 ○符号の説明

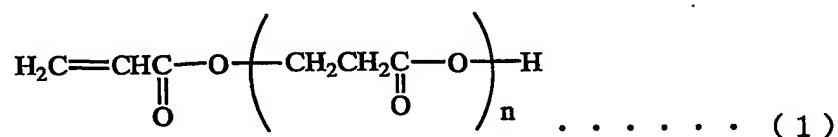
- 1 スタンド
- 2 容器ノズル
- 3 容器
- 4 ビーカー
- 25 5 陶器製タイル
- 6 オートピペット
- 7 傾斜角
- 8 固定台

＜発明を実施するための最良の形態＞

以下、本発明について詳細に説明する。

### 1. 水溶性増粘剤

本発明の水溶性増粘剤は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩とアクリル酸及び／又はその塩を必須成分とし、必要に応じて共重合可能なその他の単量体として下記式（1）で表される化合物及び／又はその塩を構成成分とする単量体混合物であって、全単体量中2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩が20モル％以上含む、を重合して得られる重量平均分子量600万以上の水溶性共重合体である。



〔但し、式（1）において、nは1～12の整数である。〕

#### 1.1 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

本発明の水溶性増粘剤を構成する2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩は、酸性水溶液に対する重合体の溶解性及び粘性を付与するために用いるが、その使用量は全単量体の合計モル数を基準として20モル％以上が好ましく、20～60モル％がより好ましく、特に30～50モル％が好ましい。20モル％未満では酸性水溶液に対する重合体の溶解性及び粘性が十分でなくなる。

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又は、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。

#### 1.2 アクリル酸

本発明の水溶性増粘剤を構成するアクリル酸及び／又はその塩の使用量としては、全単量体の合計モル数を基準に、好ましくは80モル％以下であり、40～80モル％がより好ましく、特に50～70モル％が好ましい。80モル％を超えると酸性水溶液に対する重合体の溶解性を悪化させたり増粘性を低下させる。

また、必要に応じて共重合可能なその他の単量体を含有させる場合のアクリル酸及び／又はその塩の使用量としては、全単量体の合計モル数を基準に、好ましくは20～80モル%であり、特に35～70モル%が好ましい。20モル%未満ではたれ防止性が十分でなく、80モル%を超えると酸性水溶液に対する重合体の溶解性を悪化させたり増粘性を低下させる。

アクリル酸の塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又は、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。

### 1.3 その他の単量体

- 10 本発明の水溶性増粘剤は、強酸性を示す水溶液に対する増粘性、安定性及び得られる共重合体の水溶性を大きく阻害しない範囲で、上記必須成分のほかに共重合可能なその他の単量体を用いることもできる。

共重合可能なその他の単量体としては、アニオン性単量体、ノニオン性単量体等の単量体などがあり、それらの具体例として以下のものが挙げられる。

#### 15 [A] アニオン性単量体

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸以外の(メタ)アクリルアミドアルキルアルカンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩；メタクリル酸及びそのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等及びそれらのアルカリ金属塩；並びにビニルスルホン酸及びそのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩等。

#### [B] ノニオン性単量体

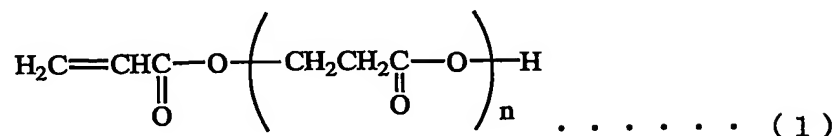
(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド等のジアルキル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド等。

#### [C] その他の単量体

スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール及びアリルアミン等。

[D] 式(1)で表される化合物

前記に挙げた共重合可能な単量体のなかでも、下記式(1)で表される化合物及び／又はその塩を用いることがより好ましい。



5    [但し、式(1)において、nは1～12の整数である。]

式(1)の化合物及び／又はその塩は、液状酸性洗浄剤でのたれ防止性をより高める目的で用いるが、nは1～12の範囲の整数であり、好ましくはnが1～6であり、さらに好ましくはnが1～3である。nが12を超えても効果の向上は見込まれず、また、強酸性を示す水溶液に対する溶解性が損なわれるために好ましくない。当該化合物は上記の範囲内でnが1種類である単一化合物であっても、nが異なる複数の化合物の混合物であってもよい。なお、式(1)の化合物としては市販のものを使用することができ、例えば、東亜合成(株)製；商品名「アロニックスM-5600」が挙げられる。

15    式(1)の化合物の使用範囲は、全単体量の合計モル数を基準として0.1～20モル%が好ましく、特に好ましくは0.5～15モル%である。使用範囲が0.1モル%未満では、その効果は不十分であり、20モル%を超えても効果の向上は見込まれず、また、残存モノマーが生じやすくなるために好ましくない。

20    式(1)の化合物の塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩又は、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。

#### 1.4 水溶性増粘剤の製造方法

25    本発明の水溶性増粘剤である水溶性共重合体の合成は、ゲル重合法、水溶液重合法及び逆相懸濁重合法などがあるが、重合体を高分子量化しやすいこと及び重合操作や分子量の調整が容易なことから、ゲル重合法が好ましい。重合操作はバッチ式でも連続式でもよく、連続式的具体例としては単量体水溶液を可動式ベルト上で連続的に重合させる連続ベルト重合法が挙げられる。

ゲル重合法は、極めて高分子量の水溶性重合体を得るために、高分子有機凝集



剤の製造において採用されている重合法であり、それによれば生成重合体はゲル状物で得られる。

ゲル重合法の技術的特徴は、単量体の水溶液濃度を20～50質量%程度とし、かつ重合開始剤の使用量を微量、すなわち1000質量ppm以下にすることである。このような条件で初期反応液温度5～10℃として重合を開始させると、反応液は高粘度なゲルに変換し、反応の途中からもはや攪拌および反応熱除去の操作ができなくなるが、その状態のまま一定時間放置することにより、通常最高到達温度80～100℃を経た後、重合が完結し、目的とする高分子量の水溶性重合体を得られる。

10 ゲル重合法による重合反応で好ましい重合開始温度は0～30℃、より好ましくは5～20℃であり、好ましい重合到達温度は70～105℃、より好ましくは80～100℃である。この重合開始温度と重合到達温度の範囲に入るように単量体濃度を調整すればよい。また、好ましい重合時間は30分～6時間程度である。

15 重合開始剤としてはレドックス重合開始剤が好ましく、またレドックス重合開始剤の替わりに、光重合開始剤を含有させた単量体水溶液に紫外線等の活性エネルギー線を照射してラジカル重合させることもできる。

重合開始剤の具体例としては、過硫酸ナトリウムや過硫酸カリウム等の過硫酸アルカリ金属塩、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。また、このときに遷移金属塩や亜硫酸水素塩、L-アスコルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)、アミン化合物等のレドックス形成用の還元剤を併用することが好ましい。

また、添加する重合開始剤の量は、使用する重合開始剤の種類や目的とする重合体の組成、重合度、粘度などに応じて調整されるが、通常、全単量体の合計量を基準にして、5～10,000質量ppmが用いられる。好ましくは10～5,

000質量ppm、特に15～3,000質量ppmがより好ましい。

尚、重合体の分子量は、ポリエチレンオキサイドを基準物質とする水系ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと略す）で測定した重量平均分子量である。強酸性を示す水溶液においても増粘効果を得るために、重量平均分子  
5 子量は600万以上必要である。重量平均分子量600万未満の重合体では十分な増粘効果が得られなくなる。

### 1.5 用途

本発明の水溶性増粘剤は種々な用途に使用可能である。

例えば、医薬品、皮膚化粧品や毛髪化粧品などの化粧品や、紙コート、繊維バ  
10 インダーなどの建材、繊維・紙処理剤、塗料等の領域でも、中性又は弱酸性の水溶液や酸性エマルジョンにおいて増粘剤として用いることができる。

特に、強酸性を示す水溶液においても増粘効果及び安定性に優れることから、塩酸、クエン酸等を洗浄成分とする酸性洗浄剤として浴室内のタイルや洗面台、トイレの便器や室内タイルなどの陶器等の汚れを除去するのに有用である。

15

## 2. 液状酸性洗浄剤

本発明の液状酸性洗浄剤は、前記の水溶性増粘剤を必須成分とし、鉱酸及び／又は有機酸を含有する水溶液である。

### 2.1 水溶性増粘剤

20 本発明の液状酸性洗浄剤に含有する前記の水溶性増粘剤の量は、使用する増粘剤の種類と洗浄剤に用いる酸の種類及び量によって異なるため一概には言えないが、実際の液状酸性洗浄剤の配合において所望とする粘度となるように増粘剤の量を調整する必要があるが、概ね0.02～5質量％の範囲が好ましく、0.1～2質量％の範囲がより好ましい。0.02質量％未満であると増粘効果が不  
25 十分であり、5質量％を超えると粘性が過度に強くなり、洗浄後に水で流した際に洗浄剤が残存しやすくなってしまう。

### 2.2 酸

本発明の液状酸性洗浄剤に含まれる鉱酸又は有機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸及びリン酸などの鉱酸や、酢酸、クエン酸、リンゴ酸、スルファミン酸及びグ

リコール酸などの有機酸が挙げられる。また、これらの酸は単独又は2種以上を選択して組み合わせて使用することができる。

液状酸性洗淨剤に含まれる酸の量は、酸の種類によって洗淨力や安全性が異なるために一概には言えないが、3～30質量%の範囲が好ましく、5～20質量%の範囲がより好ましい。3質量%未満であると、洗淨力が不十分であり、30質量%を超えると、使用者の安全性や使用する場所（トイレ・浴室等）の周辺を腐食させるなどの問題が生じる場合がある。

### 2.3. その他

本発明の液状酸性洗淨剤は、前記の水溶性増粘剤及び酸以外に、界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤などが挙げられる。その他にも、消泡剤、防腐剤、研磨剤、沈降防止剤、キレート剤、防食剤、香料等を併用することもできる。

### 2.4. 液状酸性洗淨剤の調製方法

本発明の液状酸性洗淨剤は、前記の水溶性増粘剤及び酸を水に溶解させることで容易に得られる。また、水はアルカリ土類金属イオンを含まないような軟水であれば使用できるがイオン交換水（脱イオン水）であることがさらに好ましい。

また、液状酸性洗淨剤の洗淨効果、取り扱い易さ（使用感）及び安定性を得るために、20℃における液状酸性洗淨剤の粘度は5～100 mPa・s、特に10～20 mPa・sに調整することが好ましい。

### ＜実施例＞

以下に、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

尚、以下において、「%」は「質量%」を、「ppm」は「質量ppm」を意味する。

#### ○実施例 1

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの50質量%水溶液645.9g(50モル%相当)、アクリル酸ナトリウムの36質量%水溶液184.1g(25モル%相当)、アクリル酸50.8g(25モル%相当)及び純水119.2gを混合して単量体濃度44質量%の単量体水溶液1kgを調製した。この単量体水溶液をステンレス製デュアー瓶に仕込み、反応容器内の温度を5℃に温調しながら30分間窒素バブリングを行った。次いで、重合開始剤として、t-ブチルヒドロパーオキサイド10ppm(全単量体の合計量に対しての質量基準に換算、以下同様)、過硫酸ナトリウム200ppm及びエリソルビン酸ナトリウム20ppmを添加し、そのまま8時間放置して断熱静置レドックス重合を行った。8時間の反応終了後、生成した含水ゲル状重合体を反応容器から取り出し、チョッパーに投入して挽肉状に細断した。細断された含水ゲルを熱風乾燥機で乾燥し、更に粉碎機で粉碎して目的とする粉末状の重合体を得た。この重合体をA1という。

#### ○実施例2

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの50質量%水溶液916.8g(80モル%相当)、アクリル酸ナトリウムの36質量%水溶液65.2g(10モル%相当)、アクリル酸18.0g(10モル%相当)を混合して単量体濃度50質量%の単量体水溶液1kgを調製した。この単量体水溶液をステンレス製デュアー瓶に仕込み、反応容器内の温度を10℃に温調しながら30分間窒素バブリングを行った。次いで、重合開始剤として、t-ブチルヒドロパーオキサイド30ppm、過硫酸ナトリウム200ppm及びエリソルビン酸ナトリウム20ppmを添加した。それ以外は実施例1と同様に操作して目的とする粉末状の重合体を得た。この重合体をA2という。

#### ○実施例3

反応容器であるステンレス製デュアー瓶に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの50質量%水溶液419.4g(30モル%相当)、アクリル酸ナトリウムの36質量%水溶液159.3g(20モル%相当)、アクリル酸107.7g(49モル%相当)、アクリル酸ダイマー(商品名「アロニックスM-5600」;東亜合成(株)製)5.3g(1モル%相当)及び

純水 308.3 g を混合して単量体濃度 38 質量%の単量体水溶液 1 kg を調製した。反応容器内の温度を 10℃に温調しながら 30 分間窒素バブリングを行った。次いで重合開始剤として、t-ブチルヒドロパーオキサイド 30 ppm (全単量体の合計量に対しての質量基準に換算、以下同様)、過硫酸ナトリウム 200 ppm 及びエリソルビン酸ナトリウム 20 ppm を添加し、そのまま 8 時間放置して断熱静置レドックス重合を行った。8 時間の反応終了後、生成した含水ゲル状重合体を反応容器から取り出し、チョッパーに投入して挽肉状に細断した。細断された含水ゲルを熱風乾燥機で乾燥し、更に粉砕機で粉砕して目的とする粉末状の重合体を得た。この重合体を B1 という。

#### 10 ○実施例 4

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの 50 質量%水溶液 432.1 g (30 モル%相当)、アクリル酸ナトリウムの 36 質量%水溶液 164.2 g (20 モル%相当)、アクリル酸 90.5 g (40 モル%相当)、アクリル酸ダイマー (商品名「アロニックス M-5600」; 東亜合成 (株) 製) 54.3 g (10 モル%相当) 及び純水 258.9 g を混合して単量体濃度 42 質量%の単量体水溶液 1 kg を調製した。それ以外は実施例 3 と同様に操作して目的とする粉末状の重合体を得た。この重合体を B2 という。

#### ○実施例 5

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの 50 質量%水溶液 656.9 g (50 モル%相当)、アクリル酸ナトリウムの 36 質量%水溶液 112.3 g (15 モル%相当)、アクリル酸 51.6 g (25 モル%相当)、アクリル酸ダイマー (商品名「アロニックス M-5600」; 東亜合成 (株) 製) 49.5 g (10 モル%相当) 及び純水 129.7 g を混合して単量体濃度 47 質量%の単量体水溶液 1 kg を調製した。この単量体水溶液をステンレス製デュアー瓶に仕込み、反応容器内の温度を 5℃に温調しながら 30 分間窒素バブリングを行った。次いで、重合開始剤として、t-ブチルヒドロパーオキサイド 10 ppm、過硫酸ナトリウム 200 ppm 及びエリソルビン酸ナトリウム 20 ppm を添加した。それ以外は実施例 3 と同様に操作して目的とする粉末状の重合体を得た。この重合体を B3 という。

## ○比較例 1

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの50質量%水溶液645.9g(50モル%相当)、アクリル酸ナトリウムの36質量%水溶液184.1g(25モル%相当)、アクリル酸50.8g(25モル%相当)及び純水119.2gを混合して単量体濃度44質量%の単量体水溶液1kgを調製した。重合開始剤として、t-ブチルヒドロパーオキサイド500ppm、過硫酸ナトリウム400ppm及びエリソルビン酸ナトリウム500ppm、連鎖移動剤として2-メルカプトエタノール1200ppmを添加した。それ以外は実施例1と同様に操作して目的とする粉末状の重合体を得た。この重合体をC1という。

## ○比較例 2

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの50質量%水溶液150.2g(10モル%相当)、アクリル酸ナトリウムの36質量%水溶液385.2g(45モル%相当)、アクリル酸106.2g(45モル%相当)及び純水358.4gを混合して単量体濃度32質量%の単量体水溶液1kgを調製した。この単量体水溶液をステンレス製デュアー瓶に仕込み、反応容器内の温度を15℃に温調しながら30分間窒素バブリングを行った。次いで、重合開始剤として、t-ブチルヒドロパーオキサイド100ppm、過硫酸ナトリウム300ppm、エリソルビン酸ナトリウム50ppm及びギ酸ナトリウム300ppmを添加した。それ以外は実施例1と同様に操作して目的とする粉末状の重合体を得た。この重合体をC2という。

## [重合体の物性評価]

実施例1～5で得られた重合体A1及びA2、B1～B3、並びに比較例1及び2で得られた重合体C1及びC2の物性を以下に示す方法に従って試験した。その結果を表1に示す。

## ① 0.2質量%水溶液粘度

純水400mlに実施例1～5並びに比較例1及び2で得られた重合体を各々0.80gずつ加えて3時間攪拌し、十分に溶解して0.2質量%濃度の重合体水溶液を調製した。この重合体水溶液の粘度をB型粘度計(東京計器(株)製、

形式：BM型）により、30℃、30rpmのローター回転数で測定した。

## ② pH

上記で調製した0.2質量%濃度の重合体水溶液のpHをpH計で測定した。

## ③不溶解分

- 5 上記で調製した0.2質量%濃度の重合体水溶液400mlを83meshのステンレス製標準篩（JIS Z 8801、内径200mm）で、濾過し、篩上に残った不溶解物の容量を測定した。

## ④重量平均分子量

- 10 実施例1～5及び比較例1及び2で得られた重合体の分子量は、溶質として硫酸ナトリウム（1.33g/l）と水酸化ナトリウム（0.33g/l）を含む水溶液を用いた水系GPCにより測定した。重量平均分子量は、ポリエチレンオキサイドを基準物質として検量線を作成し算出した。

表 1

重合体	単量体組成 ATBS-Na/ANa/ AA/M-5600 [mol%]	0.2%水溶液 の 粘度(30℃) [mPa·s]	pH	不溶解分 [ml]	重量平均 分子量
A 1	50/25/25/-	455	6.5	なし	8,700,000
A 2	80/10/10/-	310	6.6	なし	9,500,000
B 1	30/20/49/1	405	5.4	なし	7,500,000
B 2	30/20/40/10	453	5.1	なし	8,400,000
B 3	50/15/25/10	408	6.2	なし	8,100,000
C 1	50/25/25/-	16	6.5	なし	800,000
C 2	10/45/45/-	450	6.4	なし	7,300,000

- 15 表中の略号は以下のものを示す。

ATBS-Na：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム

A-Na：アクリル酸ナトリウム

AA：アクリル酸

M-5600：アロニックスM-5600（東亜合成（株）製）

- 20 尚、ATBS及びアロニックスM-5600は東亜合成株式会社の登録商標である。

○実施例6～19及び比較例3～8

## [液状酸性洗浄剤の評価]

10 質量%濃度の塩酸水溶液に、上記の実施例1～5、比較例1及び2で得られた重合体を、表2に示す増粘剤（重合体）の種類と適用濃度で、十分に攪拌した後、2日間放置して10質量%塩酸の液状酸性洗浄剤を調製した。

- 5 得られた各々の液状酸性洗浄剤について、下記の項目について評価を行った。  
その結果を表2～4に示す。

①粘度：液状酸性洗浄剤の粘度はB型粘度計により、20℃、60rpmの条件で測定した。

- ②流動性：第1図に示すスタンド1に設置された容器ノズル2（口径2.4mm）  
10 を有する加工した市販のポリエチレン製の容器3を下向きにセットした。上記で調製された液状酸性洗浄剤150gを25℃に温調したまま容器に仕込んで、容器ノズル2から洗浄液が流出する時間Tf[sec]を3回繰返測定した。その平均値を用いて、下式より1分間当りの流出速度（＝流動性[g/min]）として示した。

$$\text{流動性 [g/min]} = (150 [\text{g}] / T_f [\text{sec}]) \times 60$$

- ③たれ速度：第2図に示すように15cm角の陶器製タイル5を傾斜角17度に  
15 セットし、上記で調製された液状酸性洗浄剤0.30mlをオートピペット6に採った後、タイルの上辺から下方3cmの位置にタイル面に対して垂直に液状酸性洗浄剤を全量滴下して、10cmたれ落ちる時間Td[sec]を5回繰返して測定した。その平均値を用いて、下式により10秒間当りにたれ落ちた距離（＝  
20 たれ速度[cm/10sec]）として示した。

$$\text{たれ速度 [cm/10sec]} = (10 [\text{cm}] / T_d [\text{sec}]) \times 10$$

④溶解性：調製した液状酸性洗浄剤について、含有する増粘剤の溶解状態を目視で観察して評価した。

○：無色透明で滑らかな液状に溶解している。

- 25 ×：白色または透明の不溶解物がある。

××：白色または透明の不溶解物が多い。

⑤経時安定性：調製した液状酸性洗浄剤を硼珪酸ガラス製の耐熱ねじ口瓶（SCHOTT社製DURAN®）に密閉し、温度40℃、湿度60%の条件に設定した恒温恒湿器内で保存した。2週間及び1カ月保存後の性状を前記の各項目につ



いて評価した。その結果を表 3 及び 4 に示す。

### ○比較例 9

市販のトイレ用液状酸性洗剤（商品名「サンポール」；大日本除虫菊（株）製、主成分：9.5質量％塩酸、界面活性剤[アルキルトリメチルアンモニウム塩]）を用いて、前記で記述する評価を行った。

### ○比較例 10

増粘剤（重合体）を添加しなかった以外は、前記と同じ塩酸水溶液を調製し、前記で記載する評価を行った。

10

表 2

	増粘剤 種類	増粘剤 濃度	粘度 (20℃) [mPa·s]	流動性 [g/min]	たれ速 度[cm/ 10sec]	増粘剤 の 溶解性
実施例 6	A 1	0.5%	12	109	12.7	○
実施例 7	A 1	0.4%	10	119	13.8	○
実施例 8	A 1	0.3%	8	125	16.0	○
実施例 9	A 2	0.6%	14	93	22.1	○
実施例 10	A 2	0.5%	12	106	24.4	○
実施例 11	A 2	0.4%	10	118	26.7	○
実施例 12	B 1	0.9%	14	123	6.5	○
実施例 13	B 1	0.8%	13	127	7.4	○
実施例 14	B 1	0.7%	12	132	8.0	○
実施例 15	B 2	0.9%	15	122	4.8	○
実施例 16	B 2	0.8%	14	126	6.0	○
実施例 17	B 3	0.7%	18	107	6.0	○
実施例 18	B 3	0.6%	15	114	7.7	○
実施例 19	B 3	0.5%	13	122	9.3	○
比較例 3	C 1	10%	12	106	44.4	○
比較例 4	C 1	8.0%	10	118	46.7	○
比較例 5	C 1	6.0%	8	128	48.2	○
比較例 6	C 2	1.3%	9	130	22.6	××
比較例 7	C 2	1.1%	7	138	24.1	×
比較例 8	C 2	0.9%	6	142	26.0	×
比較例 9	アルキルトリメチル アンモニウム塩	不明	13	118	40.0	—
比較例 10	なし	なし	3	172	66.0	—

表 2 に示すように、実施例の液状酸性洗剤は比較例に比べて良好な結果が得られた。すなわち、比較例 9 に比し、増粘剤として重合体 A 1 及び A 2 を用いた

実施例 6 ～ 11 では、たれ速度が緩慢な値を示しながら流動性も良好な値を示し、液状酸性洗浄剤としてのたれ防止性に優れる結果であった。

また、増粘剤として重合体 B 1 ～ B 3 を用いた実施例 12 ～ 19 でもたれ速度が緩慢な値を示し、液状酸性洗浄剤としてのたれ防止性は優れていた。特に、実施例 15 ～ 19 の液状酸性洗浄剤（B 2 又は B 3 含有）はたれ速度とともに流動性も優れていた。

一方、重量平均分子量 800,000 の重合体 C 1 を用いた比較例 3 ～ 5 では、比較例 9 と同等の粘度及び流動性を得るには増粘剤を 6 % 以上にする必要があった。また、適用濃度を 6 % 以上とし流動性を合わせても比較例 9 に比してたれ速度が速く、液状酸性洗浄剤のたれ防止性に問題があった。さらに、ATBS-Na の構成が 10 モル % である重合体 C 2 を用いた比較例 6 ～ 8 では、増粘剤の溶解性が悪く液状酸性洗浄剤としては不適當であった。

表 3

	40℃保存安定性試験① 粘度(20℃) [mPa·s]			40℃保存安定性試験② 流動性 [g/min]		
	初期	2週間後	1ヶ月後	初期	2週間後	1ヶ月後
実施例 6	12	12	12	109	110	110
実施例 7	10	10	10	119	119	120
実施例 8	8	8	8	125	126	125
実施例 9	14	14	14	93	93	94
実施例 10	12	12	12	106	107	107
実施例 11	10	10	10	118	118	118
実施例 12	14	14	14	123	124	123
実施例 13	13	13	13	127	127	128
実施例 14	12	12	12	132	132	132
実施例 15	15	15	15	122	122	122
実施例 16	14	14	14	126	125	125
実施例 17	18	18	18	107	107	108
実施例 18	15	15	15	114	115	114
実施例 19	13	13	13	122	123	122
比較例 3	12	12	12	106	106	107
比較例 4	10	10	10	118	119	119
比較例 5	8	8	8	128	129	129
比較例 6	9	8	6	130	135	143
比較例 7	7	6	5	138	145	154
比較例 8	6	5	4	142	150	162
比較例 9	13	13	13	118	118	119

表 4

	40℃保存安定性試験③ たれ速度 [cm/10sec]			40℃保存安定性試験④ 増粘剤の溶解性		
	初期	2週間後	1ヶ月後	初期	2週間後	1ヶ月後
実施例 6	1.2. 7	1.2. 4	1.2. 6	○	○	○
実施例 7	1.3. 8	1.3. 6	1.3. 4	○	○	○
実施例 8	1.6. 0	1.6. 3	1.6. 4	○	○	○
実施例 9	2.2. 1	2.2. 3	2.2. 0	○	○	○
実施例 10	2.4. 4	2.4. 2	2.4. 5	○	○	○
実施例 11	2.6. 7	2.6. 8	2.6. 7	○	○	○
実施例 12	6. 5	6. 1	6. 3	○	○	○
実施例 13	7. 4	7. 5	7. 0	○	○	○
実施例 14	8. 0	8. 3	8. 2	○	○	○
実施例 15	4. 8	4. 5	4. 3	○	○	○
実施例 16	6. 0	5. 8	6. 2	○	○	○
実施例 17	6. 0	6. 2	6. 3	○	○	○
実施例 18	7. 7	7. 8	7. 7	○	○	○
実施例 19	9. 3	9. 1	9. 2	○	○	○
比較例 3	4.4. 4	4.4. 4	4.4. 8	○	○	○
比較例 4	4.6. 7	4.6. 9	4.6. 5	○	○	○
比較例 5	4.8. 2	4.8. 7	4.8. 4	○	○	○
比較例 6	2.2. 6	2.3. 8	2.6. 6	××	××	××
比較例 7	2.4. 1	2.7. 1	2.8. 2	×	×	×
比較例 8	2.6. 0	2.8. 7	3.0. 4	×	×	×
比較例 9	4.0. 0	4.2. 9	4.4. 4	—	—	—

表 3 及び 4 に示すように、各々の重合体を増粘剤として調製された液状酸性洗  
 浄剤は、2 週間及び 1 カ月後での粘度、流動性及びたれ速度の値にほとんど変動  
 5 が無く、安定性も良好であることが判明した。

以上のように、適切な重量平均分子量及び適切な範囲の組成で共重合した水溶  
 性増粘剤を含有する液状酸性洗浄剤は保存安定性に優れ、良好で適切な流動性及  
 びたれ防止性を兼ね備える結果であった。

#### 10 <産業上の利用可能性>

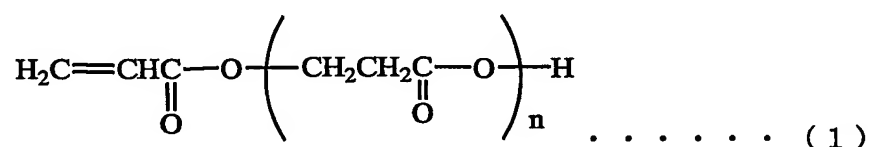
本発明の水溶性増粘剤は、強酸性を示す水溶液においても優れた増粘効果を示  
 し、且つ、当該増粘剤を含有する液状酸性洗浄剤は安定性に優れ、適切な流動性  
 及び適度に洗浄面に滞留・保持されることから、満足のできる使用感及び洗浄剤  
 としての洗浄効果が発揮され、液状酸性洗浄剤として極めて有益なものである。

## 請求の範囲

1. 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩と  
アクリル酸及び／又はその塩を必須成分とし、必要に応じて共重合可能なその他  
の単量体を構成成分とする単量体混合物であって、全単体量中2-アクリルアミ  
5 ド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩が20モル%以上含む、を  
重合して得られる重量平均分子量600万以上の水溶性共重合体からなる水溶  
性増粘剤。

2. 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩が  
20～60モル%、アクリル酸及び／又はその塩が80～20モル%、並びに必  
10 要に応じて共重合可能なその他の単量体0～20モル%から構成される請求の  
範囲第1項記載の水溶性増粘剤。

3. 共重合可能なその他の単量体として下記式(1)で表される化合物及び／  
又はその塩を構成成分とする請求の範囲第1項又は第2項記載の水溶性増粘剤。



15 [但し、式(1)において、nは1～12の整数である。]

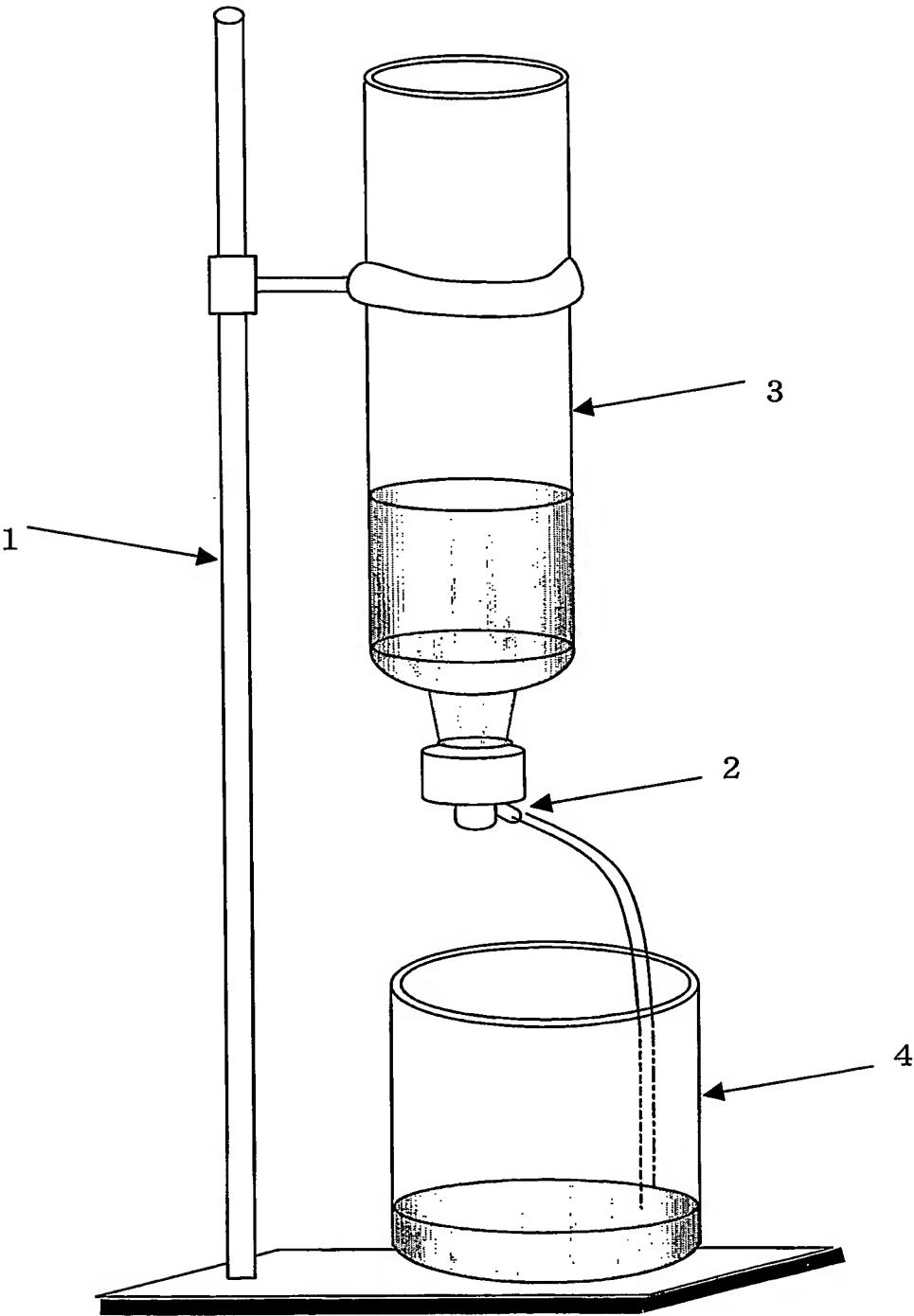
4. 鉱酸及び／又は有機酸と、請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の  
水溶性増粘剤を含有する水溶液からなる液状酸性洗浄剤。

5. 鉱酸及び／又は有機酸が3～30質量%及び請求の範囲第1項～第3項の  
いずれかに記載の水溶性増粘剤が0.02～5質量%を含有する水溶液からなる  
20 液状酸性洗浄剤。

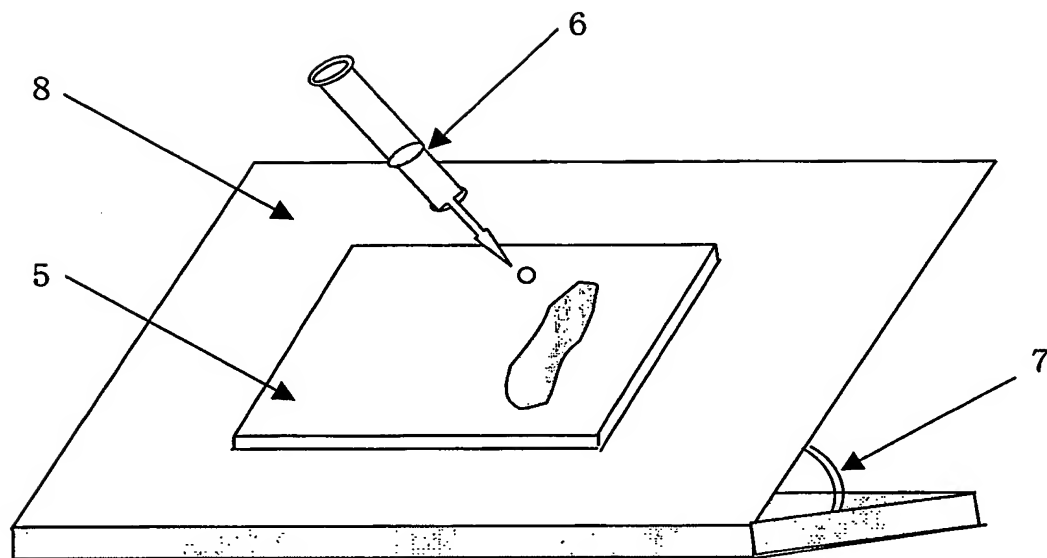
6. 以下の水溶性共重合体を酸性水溶液又は酸性エマルジョンに添加すること  
による増粘方法。

・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩  
とアクリル酸及び／又はその塩を必須成分とし、必要に応じて共重合可能なそ  
25 他の単量体を構成成分とする単量体混合物であって、全単体量中2-アクリルア  
ミド-2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩が20モル%以上含む、  
を重合して得られる重量平均分子量600万以上の水溶性共重合体。

第 1 図



第 2 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12764

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/00, C11D7/10, C11D7/26, C11D7/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K3/00, C11D7/00-7/60, C08F220/00-220/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP. 2001-172689 A (Lion Corp.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claim 1; Par. Nos. [0017], [0018], [0019], [0027] (Family: none)	1, 2 4-6
Y	JP 9-157130 A (Shiseido Co., Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims 1, 2; Par. Nos. [0026] to [0028] (Family: none)	1, 2, 4-6
Y	JP 2002-275204 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims 1, 3, 6; Par. Nos. [0017], [0019] to [0022], [0042] to [0044], [0055] (Family: none)	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 November, 2003 (21.11.03)	Date of mailing of the international search report 09 December, 2003 (09.12.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## PCT/JP03/12764

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K3/00, C11D7/10, C11D7/26, C11D7/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K3/00, C11D7/00-7/60, C08F220/00-220/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-172689 A (ライオン株式会社) 2001.06.26、請求項1、段落【0017】、【0018】、	1, 2
Y	【0019】、【0027】 (ファミリーなし)	4-6
Y	JP 9-157130 A (株式会社資生堂) 1997.06.17、請求項1, 2、段落【0026】-【0028】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.11.03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-275204 A (日本化薬株式会社) 2002.09.25、請求項1, 3, 6、段落【0017】、【0019】-【0022】、【0042】-【0044】、【0055】(ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 2000-44996 A (昭和電工株式会社) 2000.02.15、請求項1-6、段落【0007】、【0012】、【0015】、【0021】-【0023】(ファミリーなし)	4-6
A	JP 2001-220545 A (関西ペイント株式会社) 2001.08.14、段落【0029】(ファミリーなし)	3